

CURABLE COMPOSITION HAVING IMPROVED STORAGE STABILITY

Publication number: JP8231758

Publication date: 1996-09-10

Inventor: OKAMOTO TOSHIHIKO; CHINAMI MAKOTO;
HAGIWARA KAZUO; SAKAGUCHI MASAFUMI;
YONEZAWA KAZUYA

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08K5/10; C08L101/10; C08K5/00; C08L101/00;
(IPC1-7): C08K5/10; C08L101/10

- European:

Application number: JP19950058265 19950223

Priority number(s): JP19950058265 19950223

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8231758

PURPOSE: To provide a curable composition composed of a specific saturated hydrocarbon polymer and an ortho-organic acid ester, having improved storage stability, useful as an elastic sealing material, etc., for building or insulating glass by the addition of various additives and capable of stably keeping the workability over a long period. **CONSTITUTION:** This composition is composed of (A) a saturated hydrocarbon polymer containing a reactive silicon group e.g. a group of formula $[R<1> \text{ and } R<2> \text{ are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl, etc.; X is OH or a hydrolyzable group (e.g. an alkoxy); (m) is 0-19; (a) is 0-3; (b) is 0-2; a+mb \geq 1}]$ in the molecule and having a molecular weight of 500-30,000 and (B) a compound of formula, $RC(OR')_3$ [R is a (substituted)hydrocarbon group (e.g. a 1-10C alkyl, especially a lower alkyl); R' is a (substituted)hydrocarbon group (e.g. a 1-5C alkyl, especially a lower alkyl)]. The amount of the component B is preferably 0.01-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231758

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/10	K A S		C 0 8 K 5/10	K A S
C 0 8 L 101/10			C 0 8 L 101/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-58265	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月23日	(72) 発明者	岡本 敏彦 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17
		(72) 発明者	千波 誠 兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-512
		(72) 発明者	萩原 一男 兵庫県神戸市長田区大塚町1-7-18
		(72) 発明者	坂口 雅史 兵庫県加古川市加古川町澁之口2-109
		(72) 発明者	米澤 和弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
		(74) 代理人	弁理士 藤田 和生

(54) 【発明の名称】 貯蔵安定性の改善された硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 この出願発明は、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、飽和炭化水素系重合体を主成分とする硬化性組成物の貯蔵安定性を改善することを目的とする。

【構成】 (A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、分子量が500~30,000である飽和炭化水素系重合体と、(B) 一般式(1)

$$R C (O R') , \quad (1)$$

(式中、Rは水素原子または置換あるいは非置換の炭化水素基、R'は置換あるいは非置換の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるオルト有機酸エステルとからなることを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、分子量が500~30,000である飽和炭化水素系重合体と、(B) 一般式(1)

$$RC(OR')_3 \quad (1)$$

(式中、Rは水素原子または置換あるいは非置換の炭化水素基、R'は置換あるいは非置換の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるオルト有機酸エステルとからなることを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項2】 Rの炭化水素基の炭素数が1~10であり、R'の炭化水素基の炭素数が1~5であることを特徴とする請求項1に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項3】 Rの炭化水素基がアルキル基であることを特徴とする請求項1~2に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項4】 R'の炭化水素基がアルキル基であることを特徴とする請求項1~3に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項5】 Rが水素または低級アルキル基であり、R'が低級アルキル基であることを特徴とする請求項1~2に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項6】 (A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、分子量が500~300,000である飽和炭化水素系重合体100重量部に対して、

(B) オルト有機酸エステル0.01~10重量部を含有することを特徴とする請求項1~5に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この出願発明は、オルト有機酸エステルを含有することを特徴とする分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという性質を有することが知られている。しかし、この重合体を長期間湿分の存在下で貯蔵した場合に、その表面がゲル化することによる皮張り現象等により、貯蔵安定性が不十分であるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この出願発明は、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、飽和炭化水素系重合体を主成分とする硬化性組成物の貯蔵安定性を改善することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】この出願発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体に特定の有機化合物を添加することにより、この重合体の貯蔵安定性が著しく改善されることを見出し、また、この出願発明の貯蔵安定性改良剤が、この組成物の硬化遅延や硬化物物性などの悪影響を及ぼさないことを見出すことにより前記問題を解決し、この出願発明を完成させた。

【0005】すなわち、この出願発明は、(A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有し、分子量が500~30,000である飽和炭化水素系重合体と、(B) 一般式(1)

$$RC(OR')_3 \quad (1)$$

(式中、Rは水素原子または置換あるいは非置換の炭化水素基、R'は置換あるいは非置換の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるオルト有機酸エステルとからなることを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物に関するものであり、とくに、(A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する、分子量が500~30,000である飽和炭化水素系重合体100重量部に対して(B) 一般式(1)

$$RC(OR')_3 \quad (1)$$

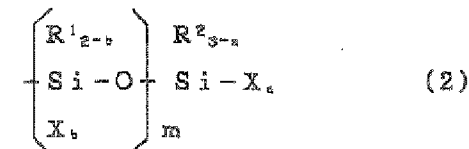
(式中、Rは水素原子または置換あるいは非置換の炭素数1~10の炭化水素基、R'は置換あるいは非置換の炭素数1~5の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるオルト有機酸エステル0.01~10重量部を含有することを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物に関する。

【0006】以下、この出願発明について詳しく説明する。この出願発明の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基、すなわち、反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体を使用される。反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

【0007】反応性ケイ素基としては、一般式(2)

【0008】

【化1】

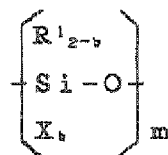


(式中、R¹およびR²はいずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20

のアラルキル基または(R')、Si-O-(R')は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個のR'は同じか異なる)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同じであってもよいし異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。aは0、1、2または3、bは0、1または2であって、a+mは1以上であり、また、m個の

【0009】

【化2】

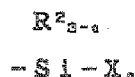


におけるbは同じでなくてもよい。mは0または1~19の整数)で表わされる基があげられる。加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0010】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、(a+m)は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、式

【0011】

【化3】



(式中、R¹、X、aは前記と同じ)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

【0012】飽和炭化水素系重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、1、1~5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が

多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。

【0013】この出願発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をもつ重合体は、

(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加などの方法によりうるることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができて好ましい。

【0014】イソブチレン系重合体は、単量体単位の数すべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。

【0015】このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、β-ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0016】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が

向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソプレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位他に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0017】また、この出願発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、この出願発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくには1%以下の範囲で含有させてもよい。飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソプレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~30,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~15,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0018】つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソプレン系重合体を用いて製造することができる。このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特開昭63-6003号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開昭64-38407号の各明細書などに記載されている。

【0019】また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体は、イソプレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソプレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめた後、末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体が製造される。

【0020】反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0021】前記水添ポリブタジエン系重合体は、たと

えば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を-O₂Naや-O₂Kなどのオキシメタル基にした後、一般式(3)：



(式中、Yは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、R'は-R'-、-R'-OCO-または-R'-CO-(R'は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、-CH₂-、-R''-C₆H₄-CH₂- (R''は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2価の基がとくに好ましい)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体（以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう）が製造される。

【0022】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのようなアルカリ金属；NaHのような金属水素化物；NaOCH₃のような金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

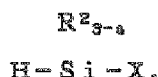
【0023】前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(3)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのような、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0024】前記一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0025】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の場合と同様、たとえば、一般式(2)で表される基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物、好ましくは一般式：

【0026】

【化4】



(式中、 R^1 、 X 、 a は前記に同じ)で示される化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。

【0027】前記一般式(2)で表される基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0028】前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などと比べて、著しく耐候性がよくなる。また、この重合体は炭化水素系重合体であるので湿気遮断性及び耐水性がよく、ガラス、アルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を有するとともに、湿気透過性の低い硬化物になる。

【0029】この出願発明の硬化性組成物中の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の含有率は10%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、50%以上がとくに好ましい。

【0030】この出願発明に用いる(B)成分であるオルト有機酸エステルは、一般式(1)



で示される。Rは、水素、アルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルなどの炭化水素あるいは各種置換炭化水素基であり、 R' は、アルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキルなどの炭化水素あるいは各種置換炭化水素基であり、Rまたは R' のアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル等が、アリールとしては、フェニル、トルイル、キシリル、ナフチル、ビフェニル、アントリル等が、アルアルキルとしては、ベンジル、フェニルエチル、トルベンジル、ナフチルメチル等が、シクロアルキルとしては、シクロヘキシル、シクロペンチル等であり、これらのうち

では、水素またはアルキルが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アセトキシ基、アセチル基、アミノオキシ基、ニトロ基、ハロゲン基等である。具体的には、オルトギ酸エステル、オルト酢酸エステルなどであり、たとえば、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルト酢酸トリメチル、オルト酪酸トリメチルなどがとくに好ましい。

【0031】オルト有機酸エステルは、この出願発明の組成物に用いた場合、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の末端反応性ケイ素基の湿分等による加水分解反応等を大幅に防止することができ、末端反応性ケイ素基間のシロキサン結合の形成による架橋反応を防止することにより、組成物の貯蔵安定性を著しく改善することができる。しかも、前記貯蔵安定性改良剤は貯蔵後の硬化性や硬化物性に悪影響を与えない。

【0032】オルト有機酸エステルの配合量は、(A)成分100部に対して0.01~10部が好ましいが、0.1~5部がさらに好ましく、0.5~3部配合することがとくに好ましい。配合量が0.01部未満の場合には、貯蔵安定性の改善効果が十分でないことがあり、10部を超えると硬化性組成物の硬化物の物性が低下することがある。

【0033】この出願発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加物が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、シラノール縮合反応を促進する硬化触媒、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、可塑剤、充填剤、接着性向上剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。

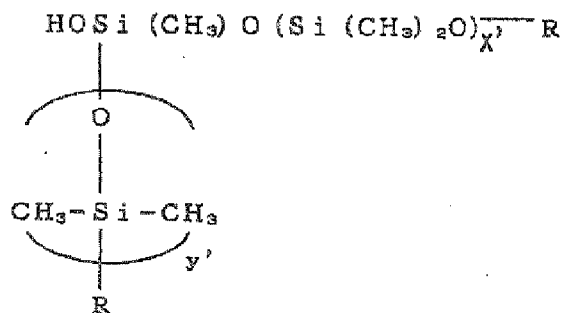
【0034】硬化触媒としては、たとえば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸類；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメ

* 飽和炭化水素系重合体100部(重量部、以下同じ)に対して0.1~20部が好ましく、1~10部がとくに好ましい。

【0035】物性調整剤としては、ケイ素原子に結合した水酸基や加水分解性基を有する各種ケイ素化合物をあげることができる。このような化合物としては、たとえば、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{HO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\sim\text{R}$ 、

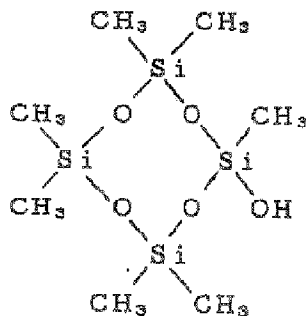
【0036】

〔化5〕

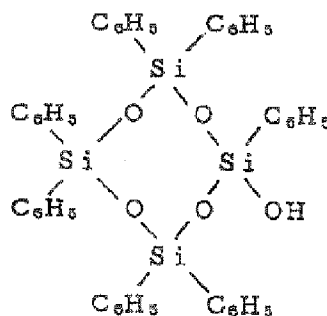


$$(x^2 + y^2 = 1 \sim 19)$$

[0037]、 $\text{HO}(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})_x\sim_x\text{R}$ 、 H 30
 $\text{O}(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})_y-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_z-$
 $\text{R}(p+q=2\sim 20)$ 、
 [0038]
 [化6]



【0039】
【化7】



40

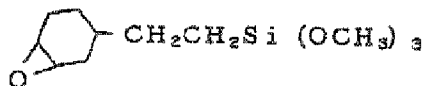
[0040]. HO(Si(CH₃)₂O)_{x-1}H, H
O(Si(CH₃)(C₆H₅)O)_{x-1}H, HO(Si
(C₆H₅)₂O)_{x-1}H, HOSi(C₆H₅)₂(OSi
(CH₃)₂O)_{y-1}OSi(C₆H₅)₂OH, HOSi
(C₆H₅)₂(OSi(CH₃)₂O)_x(OSi(C₆
H₅)₂)_yOSi(C₆H₅)₂OH (x+y=0~
18), HO(Si(C₆H₅)(CH₃)O)_{x-1}(Si
(CH₃)₂O)_{y-1}H, CH₃O(Si(CH₃)
(C₆H₅)O)_{x-1}CH₃, CH₃O(Si(C₆H₅)₂

12

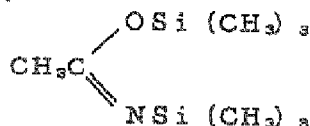
* $(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCCH}_3))_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

10 【化8】

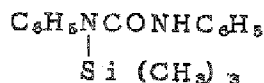
【119】



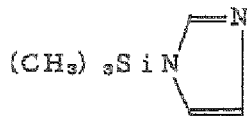
[4E10]



(4111)

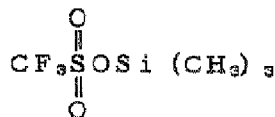

$$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCONHSi}(\text{CH}_3)_3$$

[化12]



[0 0 4 8]

【化13】



29

(式中のRは水素原子または炭素数1～20の炭化水素基である。)

【0049】などの加水分解性基やシラノール基を1個以上含有するケイ素化合物やこれらのケイ素化合物の部分加水分解縮合物があげられるが、これらに限定されるものではない。物性調整剤を用いる場合の使用量は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対して0.1~10部が好ましく、1~5部がとくに好ましい。

30 【0050】可塑剤は一般に用いられているものが使用されるが、この出願発明の組成物と相溶性のよいものが好ましい。このような可塑剤としては、たとえば、ポリブテン、水添ポリブテン、エチレン- α -オレフィンオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどがあり、好ましくは、不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添

40 液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルワリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジル

50 ホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エ

ステル類などがあげられる。

【0051】これらの可塑剤は、単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、炭素-炭素不飽和結合を有しない炭化水素系化合物類が、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体との相溶性および耐候性が良好で、シーリング剤の硬化速度への影響が小さく、しかも安価であるので好ましい。これらの可塑剤は、反応性ケイ素基を導入する飽和炭化水素系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤の代わりに用いてもよい。可塑剤を用いる場合の使用量は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対して10~500部が好ましく、20~300部がとくに好ましい。

【0052】充填剤の具体例としては、たとえば、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらの充填剤の中では、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、カーボンブラックなどのチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどが好ましい。充填剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対して10~500部が好ましく、20~300部がとくに好ましい。

【0053】接着性改良剤としては、一般用いられている接着剤やアミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのシランカップリング剤、その他の化合物が使用される。このような接着性改良剤として具体的には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどをあげることができる。接着性改良剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対して1~50部が好ましく、5~30部がとくに好ましい。

【0054】老化防止剤としては、一般に用いられている老化防止剤、たとえば、クエン酸、リン酸あるいは硫黄系老化防止剤などが用いられる。具体的には、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ

酸類、チオアミド類、スルホキシド類などがあげられる。

【0055】硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオ-ビス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル- β , β' -チオジチレート、ラウリル-ステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ(ジエチル-ビス-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニルジチオカルバメート、チンクジメチルカルバメート、チオウレア類である、1-ブチル-3-オキシ-ジエチレン-2-チオウレア、ジ-*O*-トリル-チオウレア、エチレン-チオウレア、チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイトなどをあげることができる。

【0056】このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べてこの出願発明の組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができ、表面タッチ(ベトツキ)の発生などを防止することができる。老化防止剤、たとえば、硫黄系老化防止剤を用いる場合の使用量は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体100部に対して0.01~50部が好ましく、0.1~5部がとくに好ましい。

【0057】ラジカル禁止剤としては、たとえば、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス(メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンなどのフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N,N'-第2ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系ラジカル禁止剤などがあげられる。

【0058】紫外線吸収剤としては、たとえば、2

(2'-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ジビペリジン)セバケートなどがあげられる。

【0058】この出願発明の貯蔵安定性改良剤の効果は、前述の各種添加剤が添加された場合も同様に発揮される。すなわち、この出願発明の硬化性組成物が建築用弾性シーリング剤や複層ガラス用シーリング剤などに用いられた場合、貯蔵安定性改良剤の添加により、それらシーリング剤の作業性を長期間にわたり安定に維持することができる。

【0060】

【実施例】つぎに実施例および比較例によってこの出願発明を具体的に説明するが、この出願発明はこれに限定されるものではない。

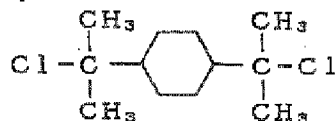
製造例1

1Lの耐圧ガラス性オートクレーブに攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーレシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン155mL、n-ヘキサン348mLを導入した。注いでDCC(下記化合物)7.5ミリモルを溶解させた10mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン3.0ミリモルを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが112.8g入っているニードルバルブ付き耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器内に導入した。そ*

＊の後、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-70℃まで昇温した。次に、TiCl₄4.1mL(37.5ミリモル)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で1, 9-デカジエン27.7mL(150ミリモル)を添加した。さらに8時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に、有機層を純水により3回洗浄した後、分液し、塩化メチレン、n-ヘキサン、および1, 9-デカジエンを減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマー約100gを得た。なお、化合物の構造式は次のとおりである。

【0061】

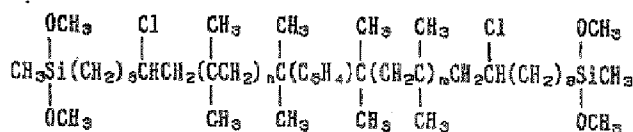
【化14】



次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー100gを、n-ヘプタン50mLに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体1×10⁻⁴[eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシル反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で1640cm⁻¹のオレフィン吸収が消失した。反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。分子量分布(Mw/Mn)をGPCにより分析した。結果はMw/Mn=1.25であった

【0062】

【化15】

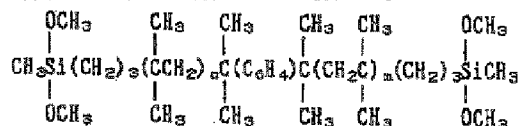


【0063】製造例2

3Lの耐圧ガラス性オートクレーブに攪拌用羽根、三方コックおよび真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後、三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーレシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン618mL、n-ヘキサン1001mLを導入

した。次いでDCC15ミリモルを溶解させた50mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン6.0ミリモルを添加した。次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが224g入っているニードルバルブ付き耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードル

バルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器内に導入した。その後、三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌化に1時間冷却を続け、重合容器内を -70°C まで昇温した。次に、 TiCl_4 8.2 mL (75ミリモル) を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点でアリルシラン14.3 mL (90ミリモル) を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物をメタノールに注ぎ込むことにより反応を停止させた。しばらく攪拌した後静置し、ポリマーを沈殿分離した。このようにして得られたポリマーを再び*



【0065】製造例3

両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソブレン (出光石油化学 (株) 製、商品名エポール) 300 g にトルエン50 mL を加え、共沸脱気により脱水した。t-BuOK 48 g をTHF 200 mL に溶解したものを注入した。50 $^{\circ}\text{C}$ で1時間反応させた後、アリルクロライド47 mL を約30分かけて滴下した。滴下終了後50 $^{\circ}\text{C}$ でさらに1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミニウム30 g を加え、30分間室温で攪拌した。濾過精製により約250 g のアリル末端水添ポリイソブレンを粘り状な液体として得た。300 MHz ^1H -NMR 分析により末端の92%にアリル基が導入されていることが確認された。また、E型粘度計による粘度は302ポイズ (23 $^{\circ}\text{C}$) であった。

*エポールの代表的物性値 (技術資料より)

水酸基含有量 (meq/g) 0.90

※ローヘキサンに溶解させ、純水で3回洗浄した後、溶媒を留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。このようにして得たアリル末端のイソブチレンポリマー約100 g を製造例1と同様にして、ヒドロシリル化反応を行い、反応溶液を減圧濃縮することにより、製造例1で得られた重合体とは製造中間体の構造が一部異なる反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。分子量分布 (Mw/Mn) をGPCにより分析した。結果はMw/Mn=1.15であった

【0064】

【化16】

※粘度 (poise/30 $^{\circ}\text{C}$) 700

平均分子量 (VPO測定) 2500

20 次いで、このようにして得られたアリル末端水添ポリイソブレン100 g を、製造例1と同様にして、ヒドロシリル化反応を行い、反応溶液を減圧濃縮することにより、反応性ケイ素基を有する水添ポリイソブレンが得られた。

【0066】実施例1~4および比較例1~3

製造例1~3で得られた各種重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル (出光興産 (株) 製、商品名ダイアナプロセスPS-32) 25部、オルトギ酸トリメチルを表1に示す部数加え、よく混練した後、遠心脱泡装置を用いて脱泡した。この組成物の貯蔵前、および50 $^{\circ}\text{C}$ で60日間貯蔵した後の粘度をE型粘度計を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0067】

※【表1】

	用いた 重合体	オルトギ酸 トリメチル (部)	貯蔵前の粘度 (poise)	60日 (50 $^{\circ}\text{C}$) 貯蔵後の粘度 (poise)	粘度上昇率
実施例1	製造例1	1	2350	2320	0.99
実施例2	製造例1	3	2110	2090	0.99
比較例1	製造例1	0	2770	3870	1.40
実施例3	製造例2	1	2210	2250	1.02
比較例2	製造例2	0	2650	3400	1.28
実施例4	製造例3	1	340	420	1.24
比較例3	製造例3	0	380	610	1.61

なお、表1中の粘度上昇率は、(60日 (50 $^{\circ}\text{C}$) 貯蔵後の粘度/貯蔵前の粘度) の値を示す。

【0068】実施例5および比較例4

製造例1で得られた重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル (出光興産 (株) 製、商品名ダイアナプロセスPS-32) 100部、重質炭酸カルシウム

50

(白石工業(株)製、商品名ホワイトインSB)120部、無水シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名アエロジルR972)35部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5部、老化防止剤(チバガイキー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、オルトギ酸トリメチルを表2に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練した。この組*

*成物の貯蔵前、および50℃で30日間貯蔵した後の粘度をBS型粘度計を用いて測定した。その結果を表2に示す。

[0069]

[表2]

	用いた 量(部)	オルトギ酸 トリメチル (部)	貯蔵前の粘度 (poise)	60日(50℃) 貯蔵後の粘度 (poise)	粘度上昇率
実施例5	調製例1	1	8700	9840	1.13
比較例4	製造例1	0	8500	14700	1.73

[0070]

【発明の効果】この出願発明の硬化性組成物は、貯蔵安定性を著しく改善することができる。また、この出願発

明の硬化組成物に各種添加剤が添加された場合には、弾性シーラントとしてとくに有用であり、シーリング剤の作業性を長期間にわたり安定に維持することができる。